

Элементы 5й группы

Лекция 6

Подгруппа ванадия

3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

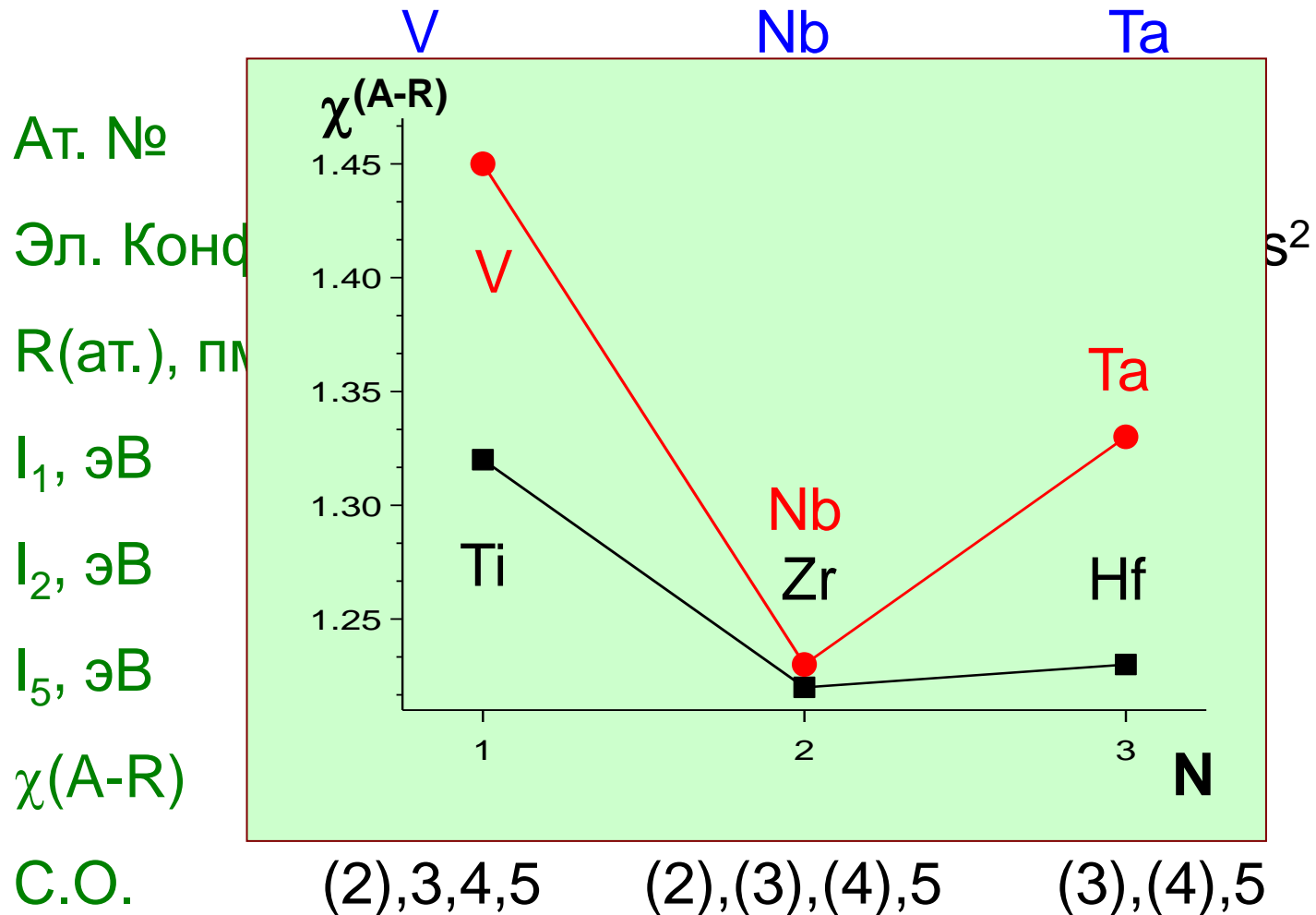
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

V – ванадий, Nb – ниобий, Ta – тантал

Подгруппа ванадия

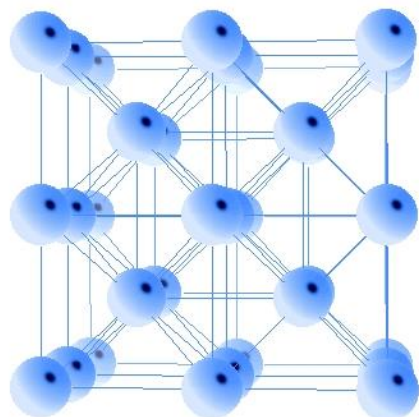
	V	Nb	Ta
Ат. №	23	41	73
Эл. Конф.	$3d^34s^2$	$4d^45s^1$	$4f^{14}5d^36s^2$
R(ат.), пм	134	147	147
I_1 , эВ	6.75	6.76	7.55
I_2 , эВ	14.71	14.30	16.20
I_5 , эВ	63.3	50.5	45.0
χ (A-R)	1.45	1.23	1.33
С.О.	(2),3,4,5	(2),(3),(4),5	(3),(4),5

Подгруппа ванадия



Свойства металлов

	V	Nb	Ta
Т.пл., °С	1920	2470	2996
Т.кип., °С	3400	4760	5500
$\Delta_f H^0$, кДж/моль	458.6	696.6	753.1
d, г/см ³	6.11	8.57	16.65
$E^0(M^{5+}/M^0)$, В	-0.25	-0.65	-0.81



Структурный тип α -Fe
решетка кубическая
объемоцентрированная

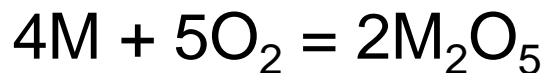
Химические свойства V, Nb, Ta

1. Металлы устойчивы к коррозии – покрыты оксидной пленкой
2. Не растворяются в щелочах
и кислотах-неокислителях

3. Растворимы в смеси HNO_3 (конц) и HF

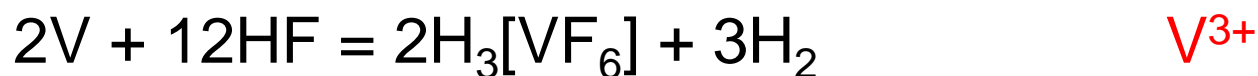


4. V, Nb растворимы в царской водке
5. V, Nb, Ta окисляются кислородом при высокой температуре (900–1000 °C)

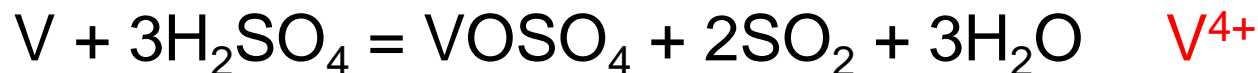


Химические свойства V, Nb, Ta

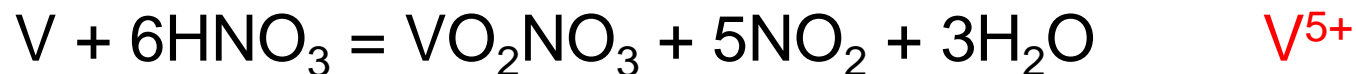
6. Только V растворим в HF (комплексобразование)



7. Только V растворим в конц. HNO₃ и H₂SO₄ при нагревании:



аналогично действуют конц. HClO₄, HClO₃



8. Только V реагирует с N₂O₄:

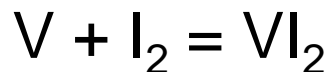
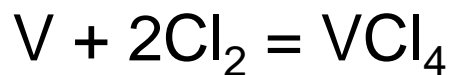
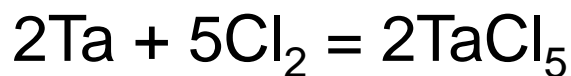


Химические свойства V, Nb, Ta

9. Только V растворим в щелочных расплавах



10. V, Nb, Ta реагируют с галогенами



NbCl₅, TaCl₅,
но VCl₄

11. V реагирует с аммиаком, сероводородом при t°



12. Ta устойчив по отношению к кислотам-окислителям, включая царскую водку

Получение V, Nb, Ta

Распространенность (мас.%):

V 0.014; Nb 0.0020; Ta 0.0017

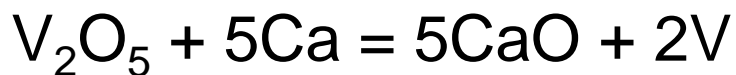
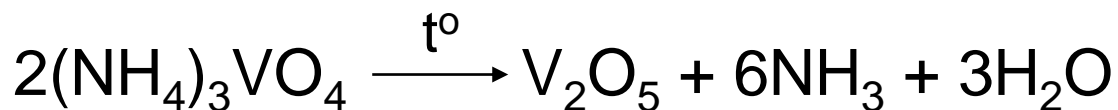
Nb, Ta – рассеяные элементы



Основные минералы V:

ванадинит $Pb_5(VO_4)_3Cl$, карнотит $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$

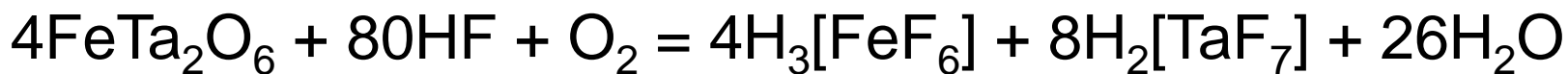
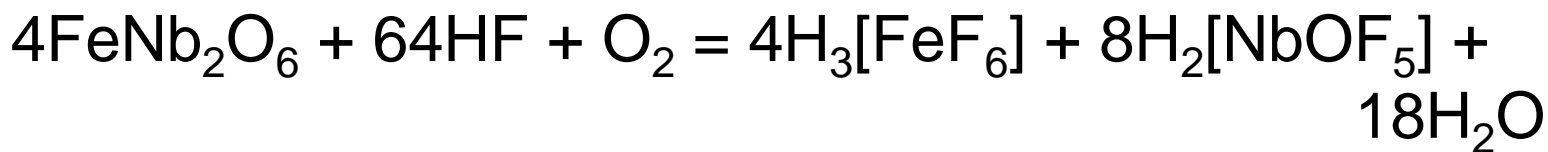
Основной метод получения – из отходов титанового производства: осаждение в виде $(NH_4)_3VO_4$



Очистка йодидным методом или электролитическим

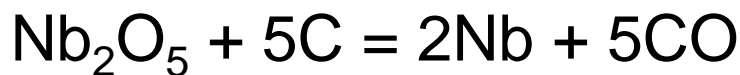
Получение V, Nb, Ta

Nb, Ta: минерал колумбит (танталит) $(\text{Fe, Mn})(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6$



Разделение $\text{H}_2[\text{NbOF}_5]$ и $\text{H}_2[\text{TaF}_7]$ –

нерастворимость $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$



восстановление

Очистка зонной плавкой



Nb

Применение V, Nb, Ta

V:

В металлургии для легирования сталей (феррованадий и хромванадиевая сталь) –

85% всего V



В химической промышленности в качестве катализаторов – V_2O_5



В химических источниках тока – V_2O_5



Броня танка –
«ванадиевая сталь»

Применение V, Nb, Ta

Nb:

В металлургии, в составе сверхпрочных и упругих сплавов

В ядерной технике для хранения радиоактивных отходов

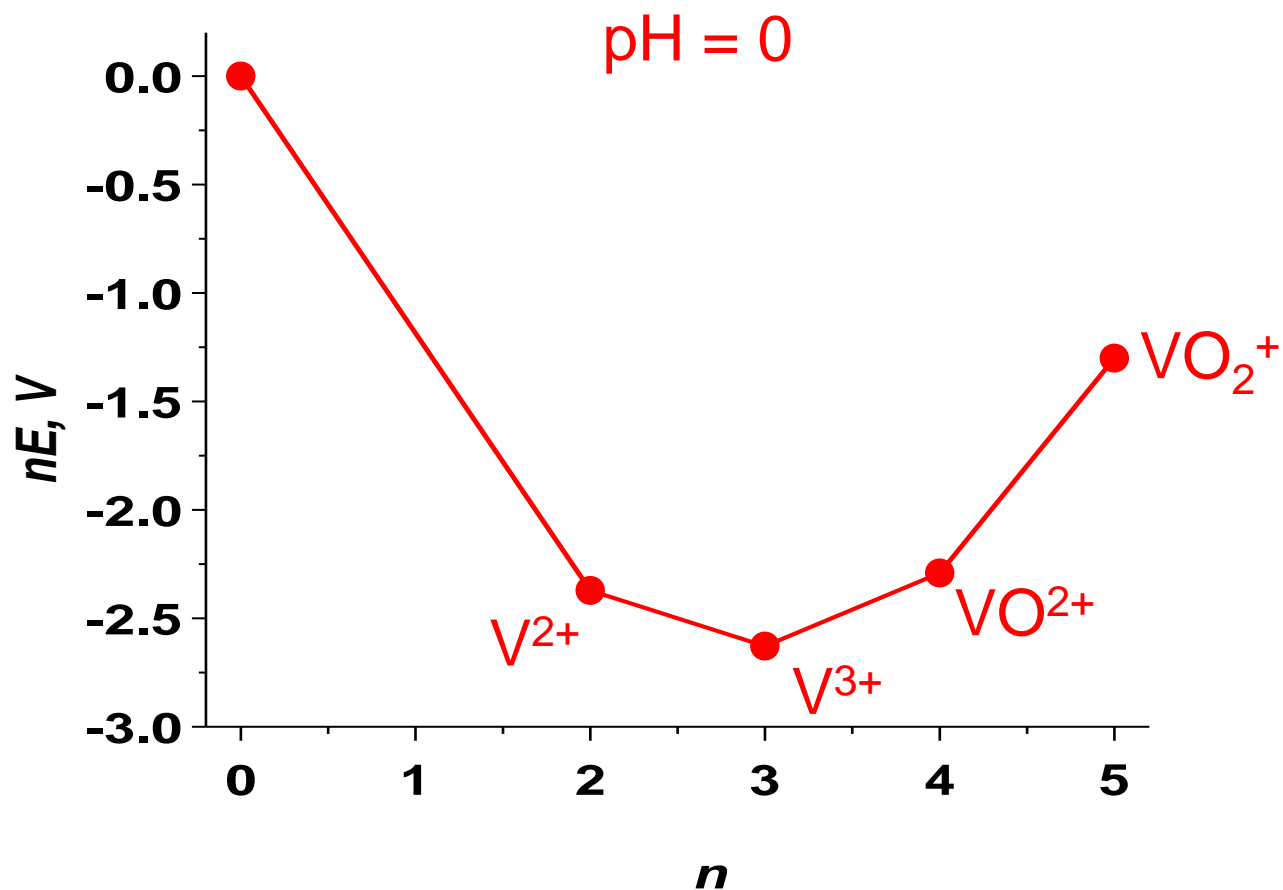
В электротехнике для производства супермагнитов

Ta:

В химической промышленности и медицине для изготовления коррозионно-стойкой аппаратуры, инструментов и имплантатов

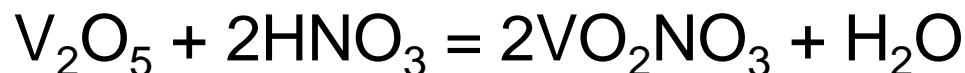
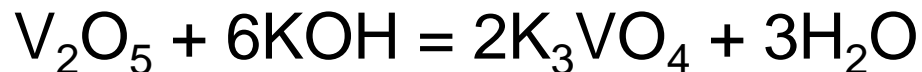


Диаграмма Фроста для V

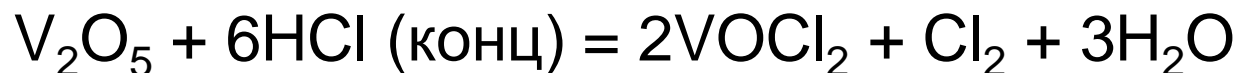


Оксид V(V)

1. V_2O_5 растворяется в щелочах и кислотах:



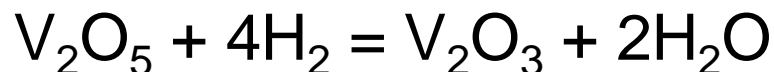
2. V_2O_5 – слабый окислитель



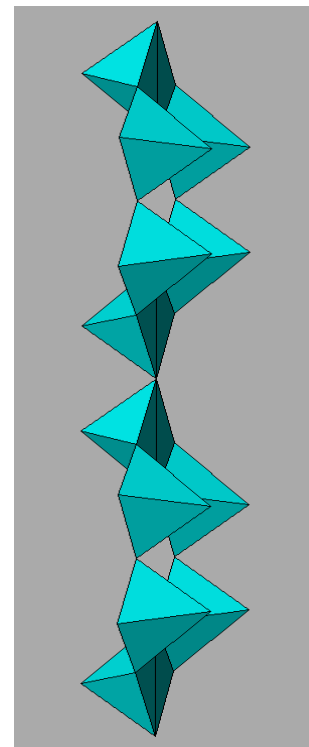
3. V_2O_5 разлагается, восстанавливается при нагревании



без доступа воздуха



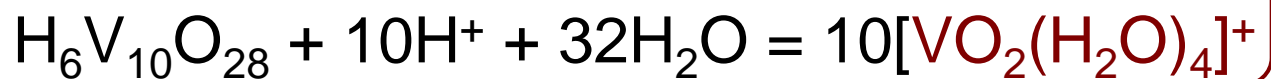
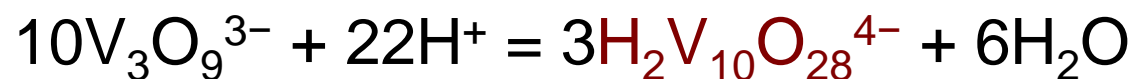
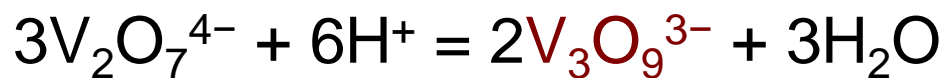
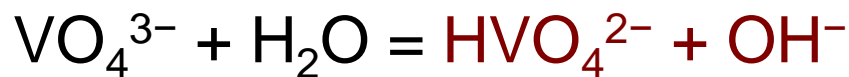
4. V_2O_5 – ангидрид ванадиевой кислоты



V_2O_5

Соединения V(V)

5. Основные равновесия в водном растворе:



тетраэдр
↓
октаэдр

pH = 14

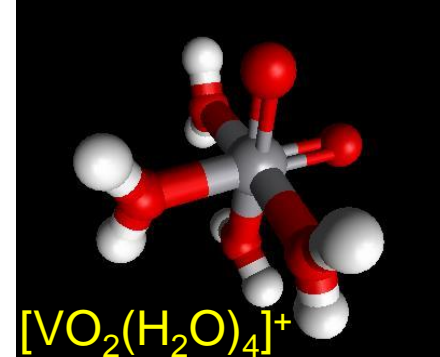
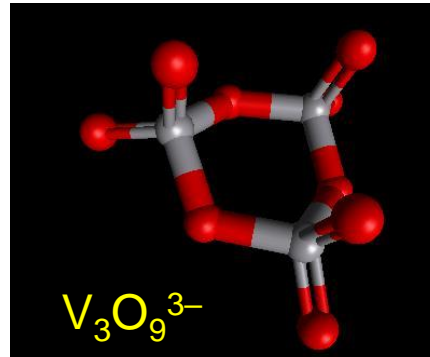
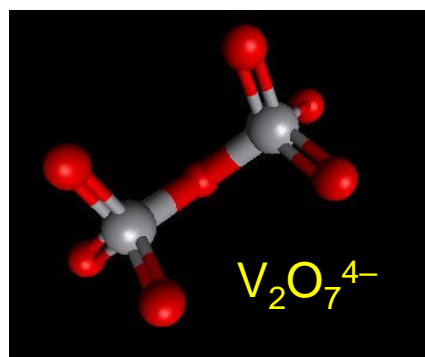
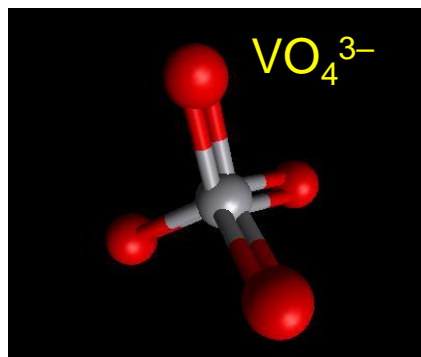
pH = 11

pH = 8

pH = 2

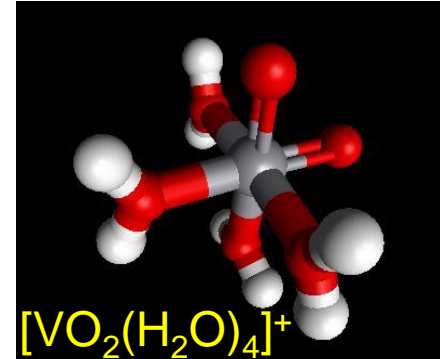
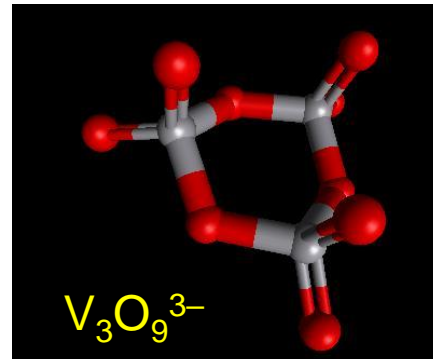
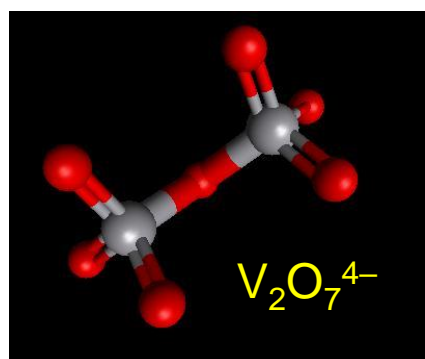
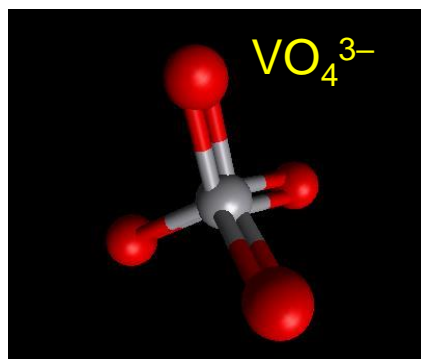
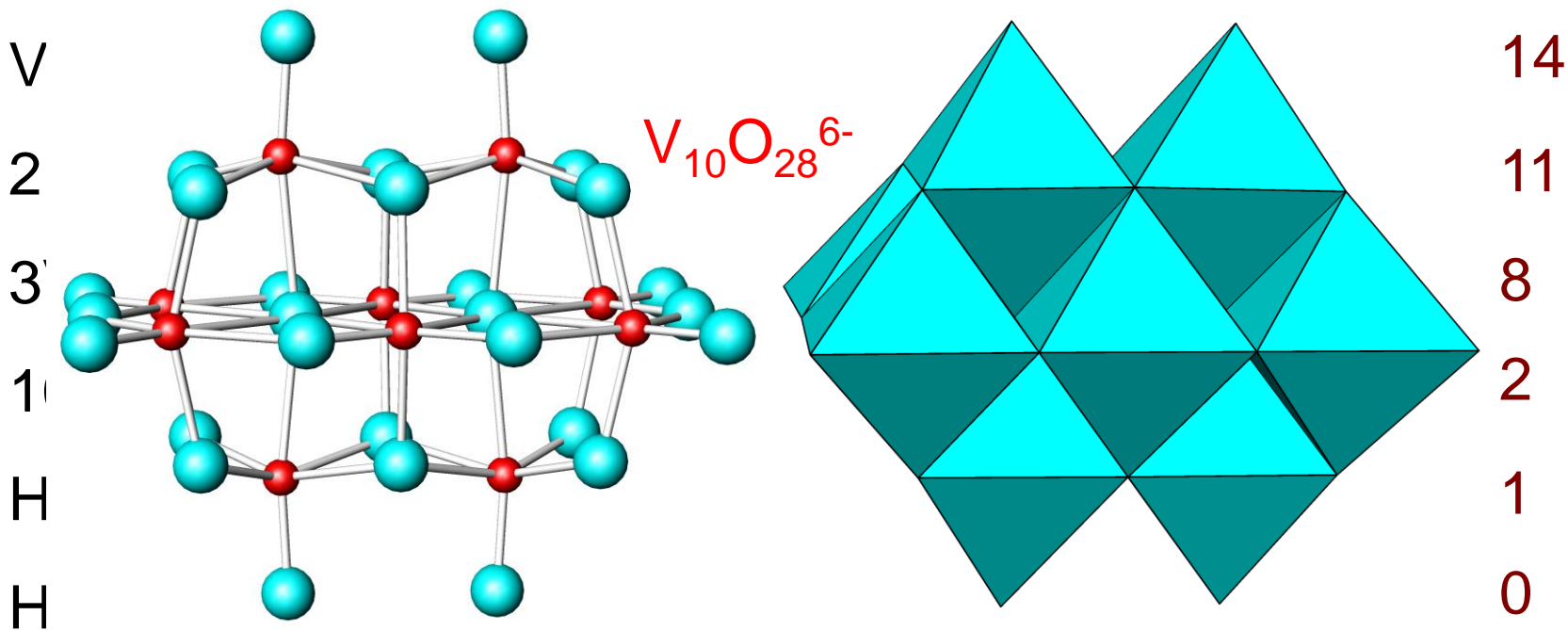
pH = 1

pH = 0

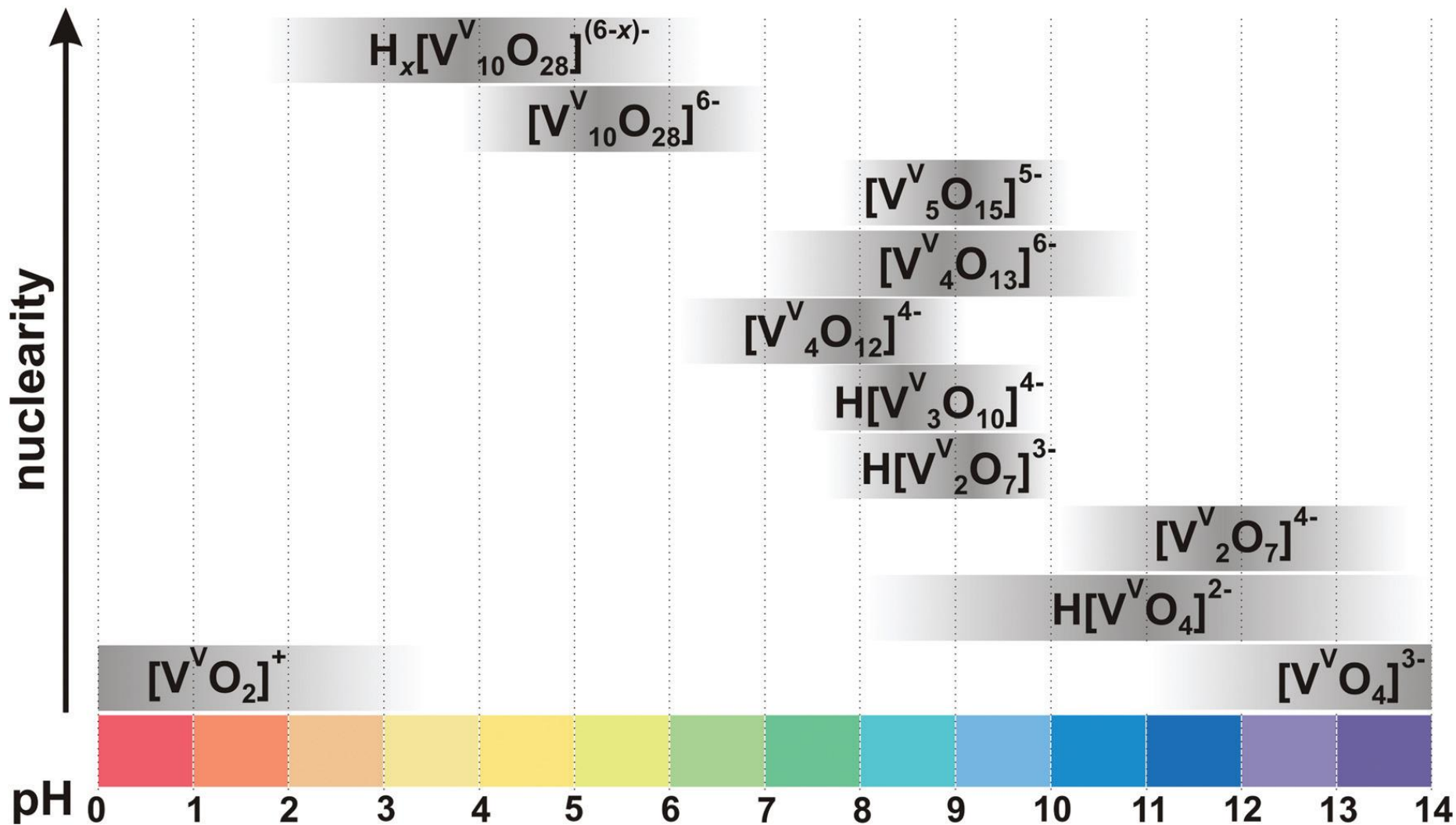


Соединения V(V)

5. Основные окислительные состояния в водном растворе:

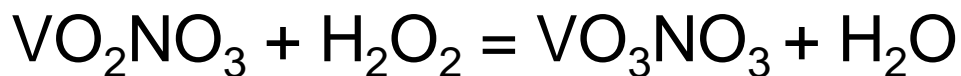


Соединения V(V)

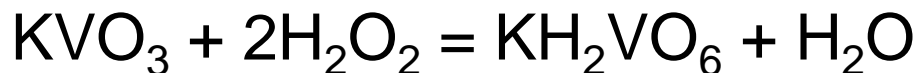


Соединения V(V)

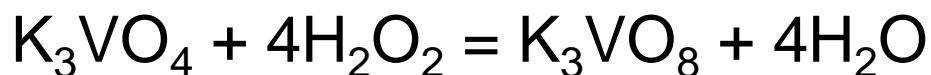
6. Пероксидные соединения



красный, pH < 2



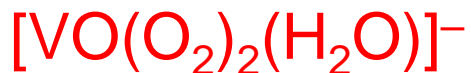
желтый, pH = 3–9



фиолетовый, pH > 10



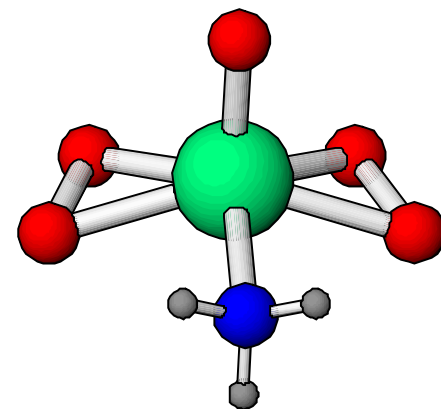
пероксованадин



дипероксоакваванадат



тетрапероксованадат



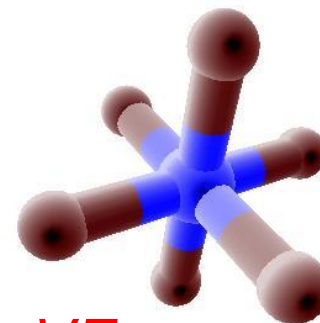
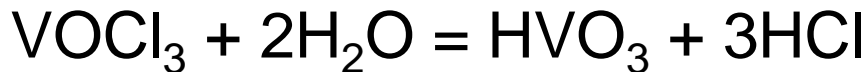
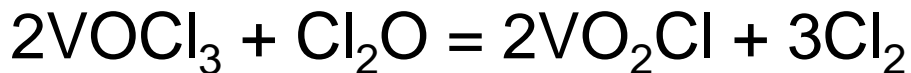
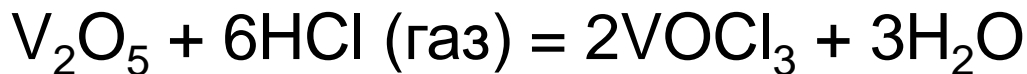
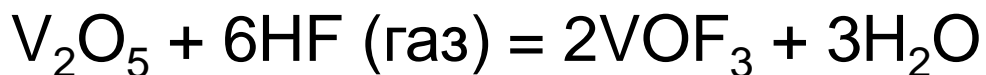
Соединения V(V)

7. Галогенпроизводные

Известен только VF_5 , т.пл. = 20 °С, т.кип. = 48 °С



Оксогалогениды (только F, Cl)



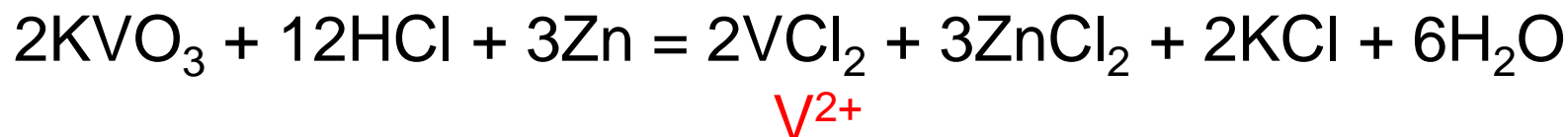
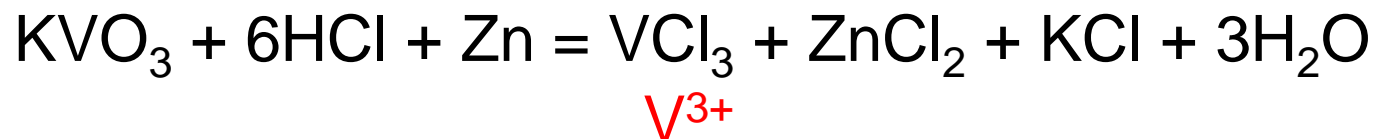
VF_6^-



VOCl_4^-

Восстановление соединений V(V)

1. Действие цинка в кислой среде:

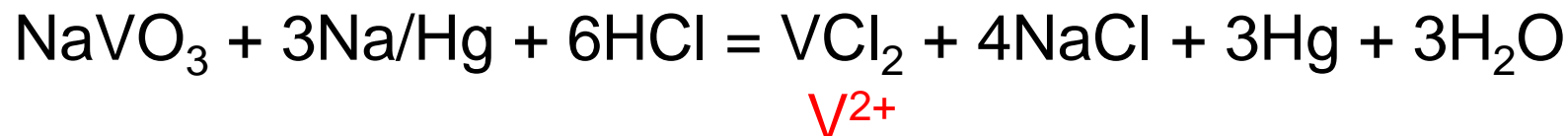
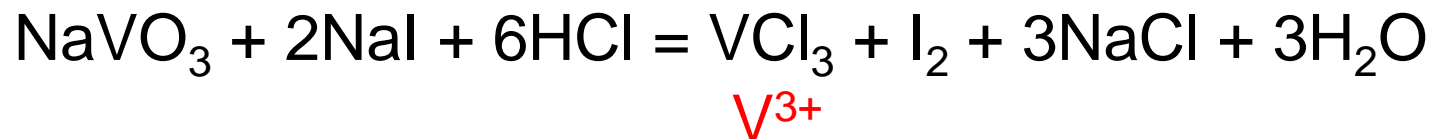


V^{4+} голубой, V^{3+} темно-зеленый, V^{2+} фиолетовый

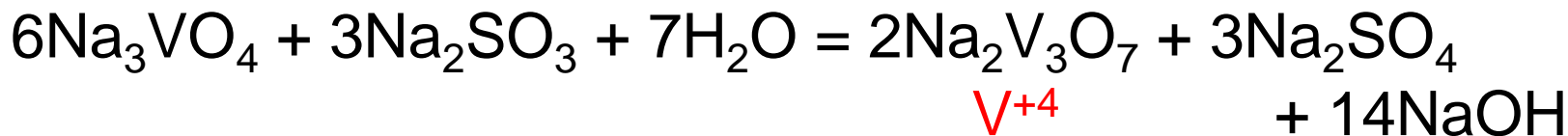
Избирательное восстановление цинком невозможно!

Восстановление соединений V(V)

2. Избирательное восстановление в кислой среде:



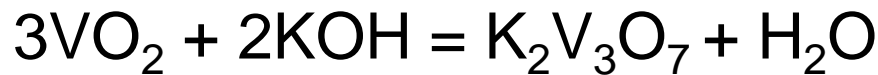
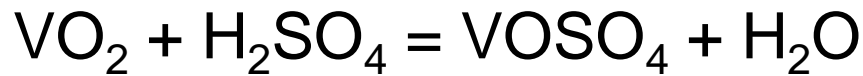
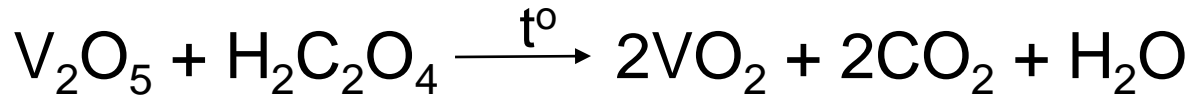
3. Восстановление в щелочной среде:



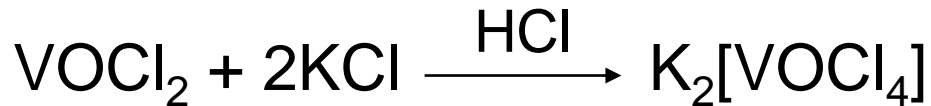
Соединения V(IV)

1. Оксид VO_2 т.пл. $1545\text{ }^\circ\text{C}$

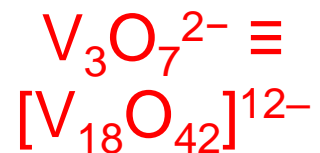
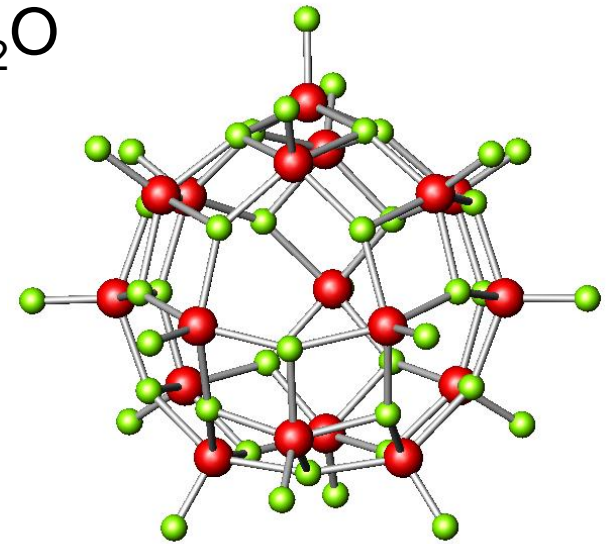
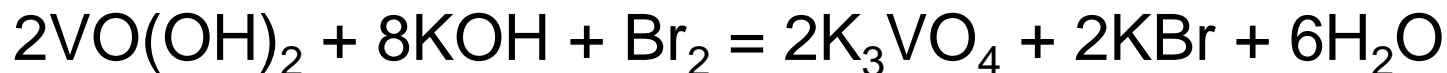
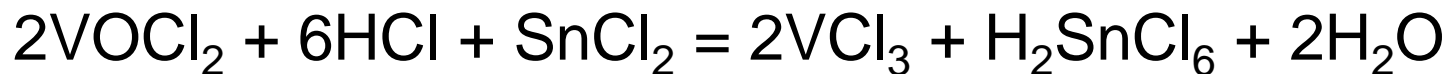
искаженная структура рутила, $d(\text{V}-\text{V}) = 262\text{ пм}$



2. Галогениды и галогенпроизводные

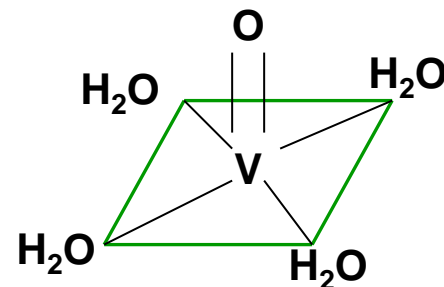


3. Окисление и восстановление

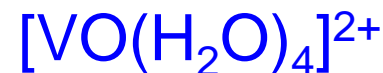
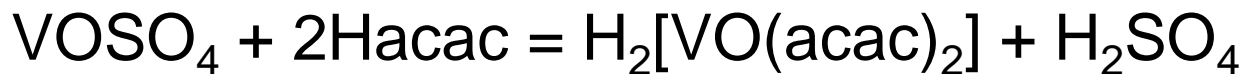


Комплексы V(IV)

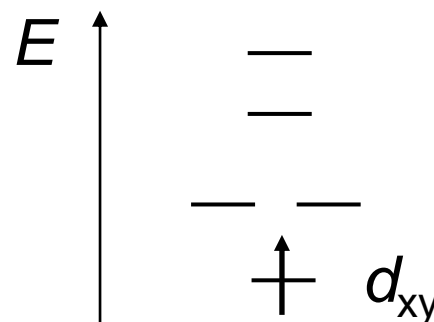
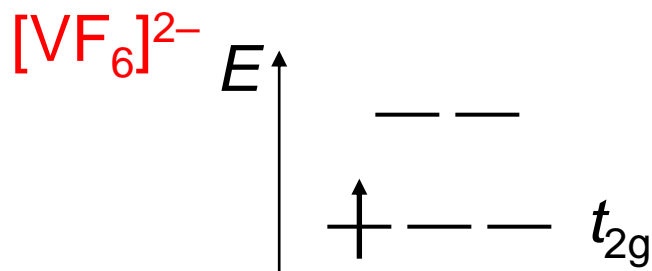
1. Ванадилные комплексы, VO^{2+}



2. Ион VO^{2+} устойчив

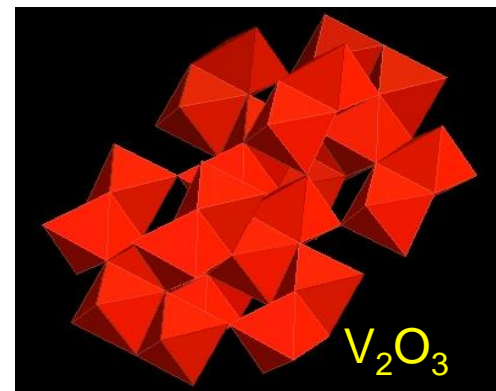
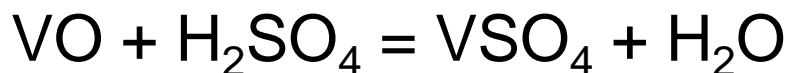
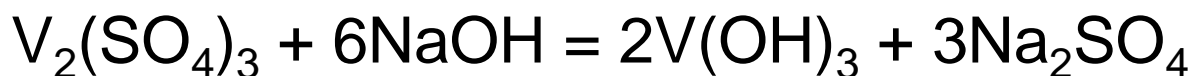
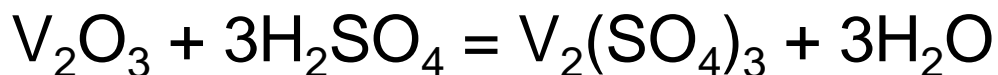


3. Фторидные комплексы

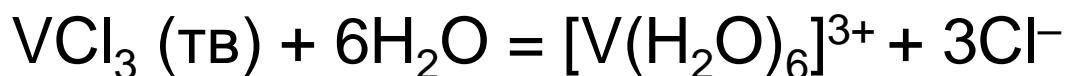


Соединения V(III), V(II)

1. Оксиды V_2O_3 , VO : только основные свойства



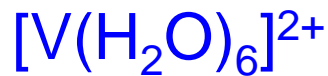
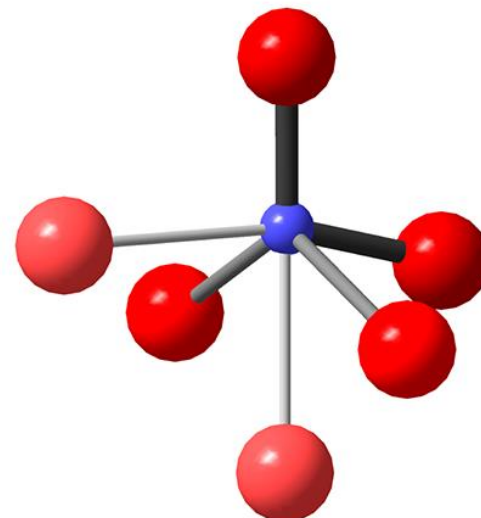
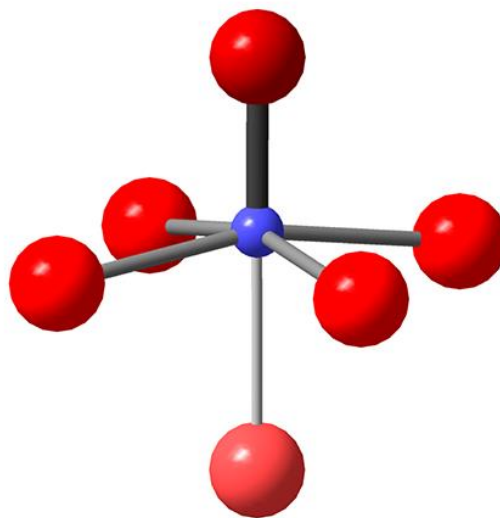
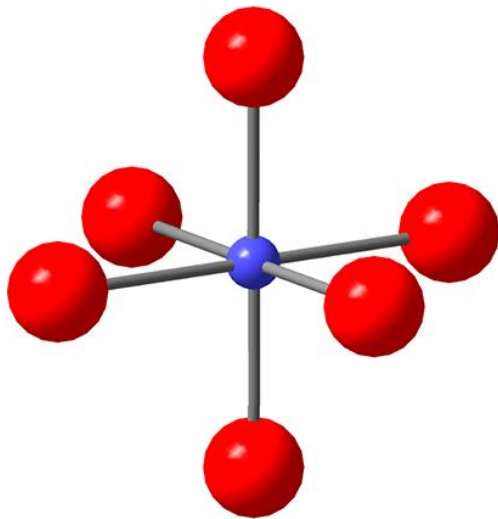
2. Галогениды V(III). Известны все VX_3 , VF_3 – нерастворим, зеленый, остальные гигроскопичны



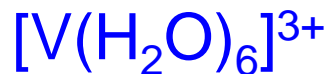
3. Соединения V(III), V(II) легко окисляются



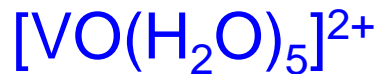
Аквакомплексы ванадия



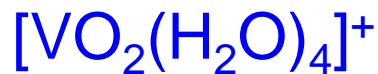
сильный восстановитель



слабый восстановитель



нет red/ox активности



слабый окислитель

pH = 0

Пентагалогениды Nb(V), Ta(V)



бесцветный

Т.пл. 80°C

Т.кип. 235°C



желтый

Т.пл. 205°C

Т.кип. 254°C



оранжевый

Т.пл. 268°C

Т.кип. 362°C



коричневый

Т.разл. 321°C



бесцветный

Т.пл. 97°C

Т.кип. 230°C



желтый

Т.пл. 217°C

Т.кип. 239°C



оранжевый

Т.пл. 266°C

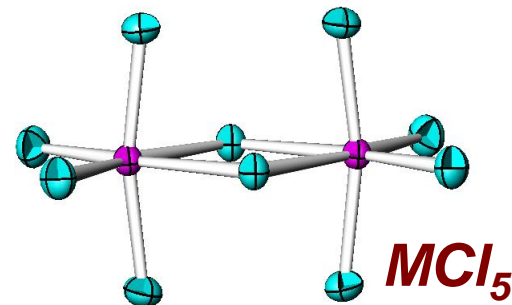
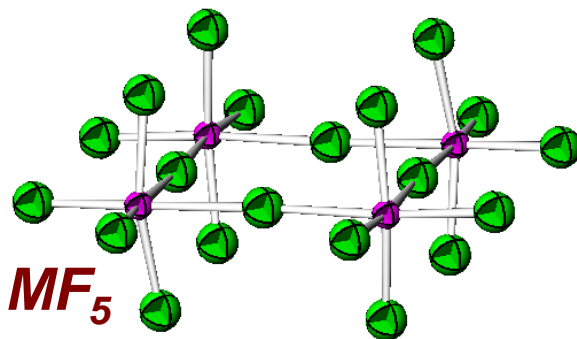
Т.кип. 349°C



коричневый

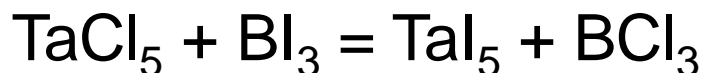
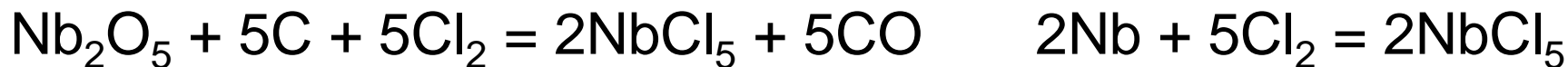
Т.пл. 496°C

Т.кип. 543°C

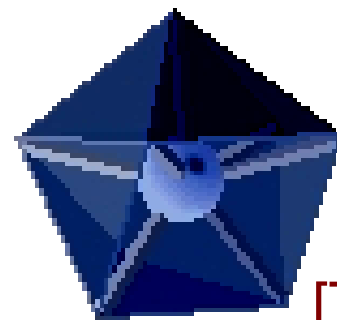


Пентагалогениды Nb(V), Ta(V)

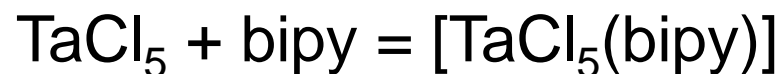
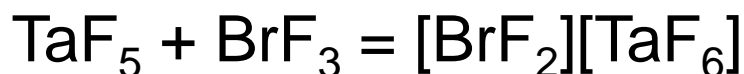
1. Получение



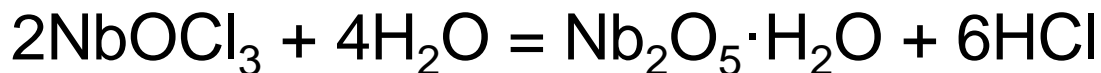
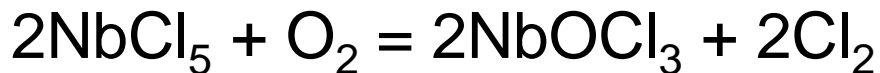
2. Гидролиз



3. Кислоты Льюиса

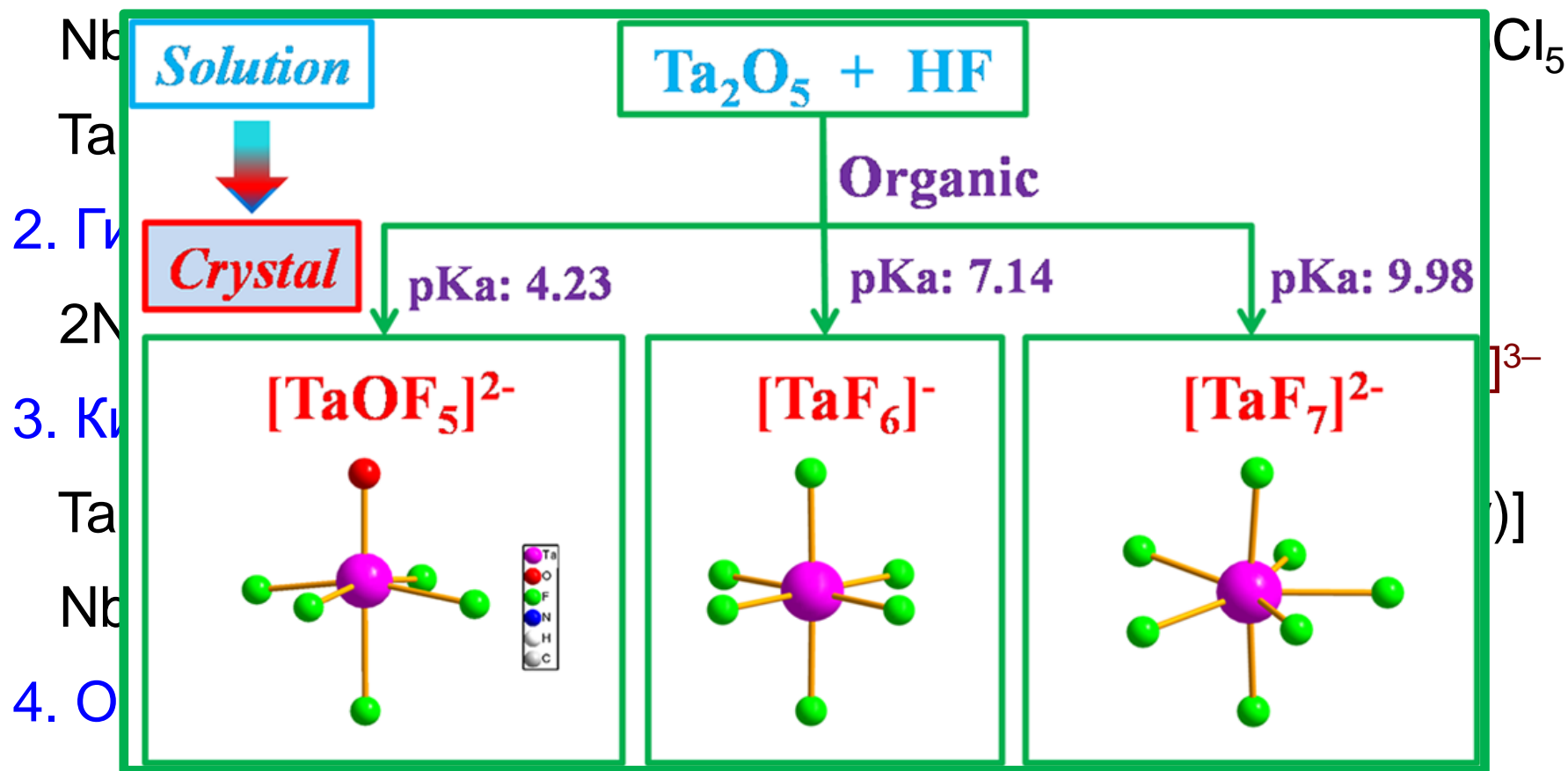


4. Оксогалогениды

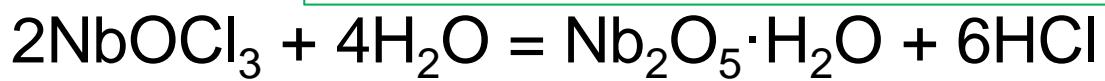


Пентагалогениды Nb(V), Ta(V)

1. Получение



$2\text{NbCl}_5 + (\text{Cryst. Growth Des. 2014, 14, 844-850})$

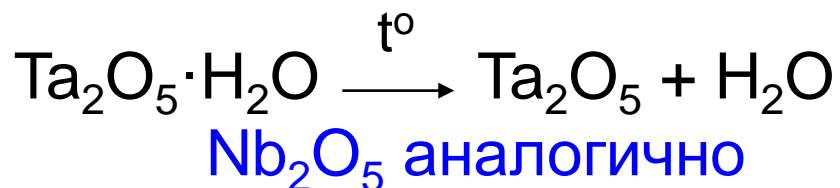


Оксипроизводные Nb(V), Ta(V)

1. Ниобиевая и танталовая кислоты



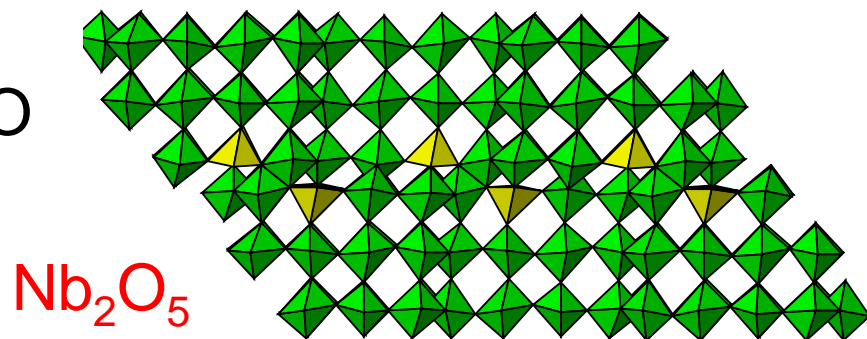
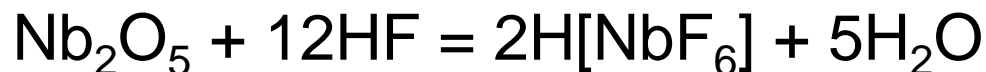
2. Оксиды



т.пл. $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 1490 \text{ }^\circ\text{C}$

т.пл. $\text{Ta}_2\text{O}_5 = 1870 \text{ }^\circ\text{C}$

Растворимы только в HF

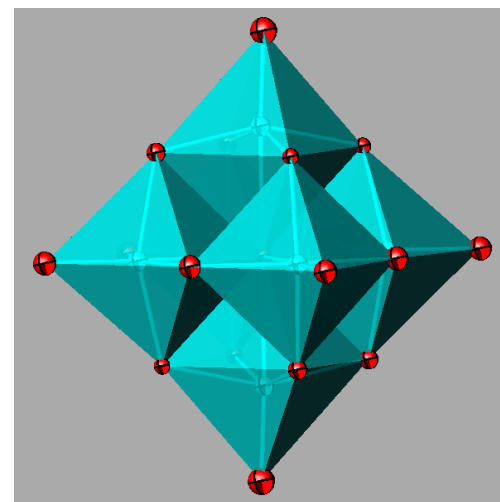
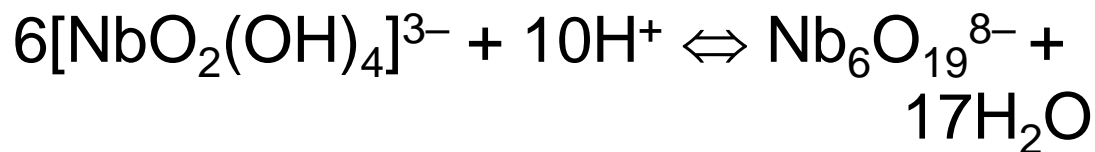
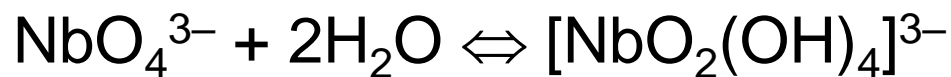


Оксопроизводные Nb(V), Ta(V)

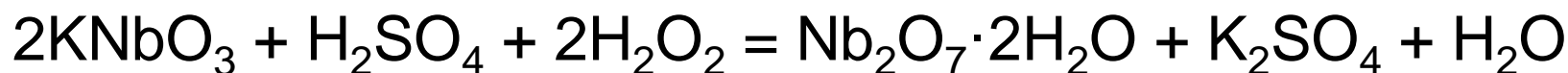
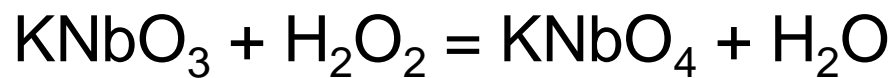
3. Ниобаты, танталаты



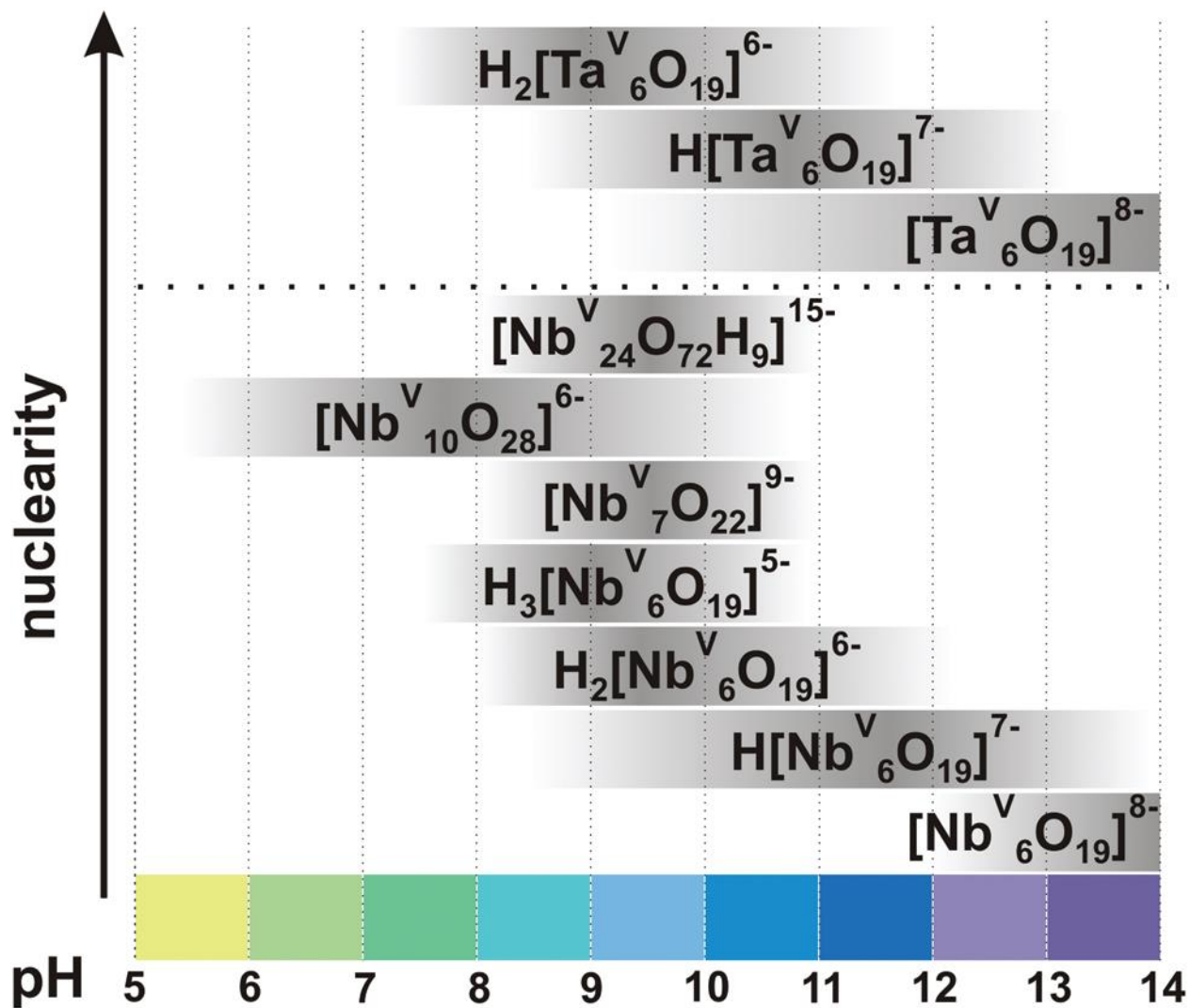
структура перовскита



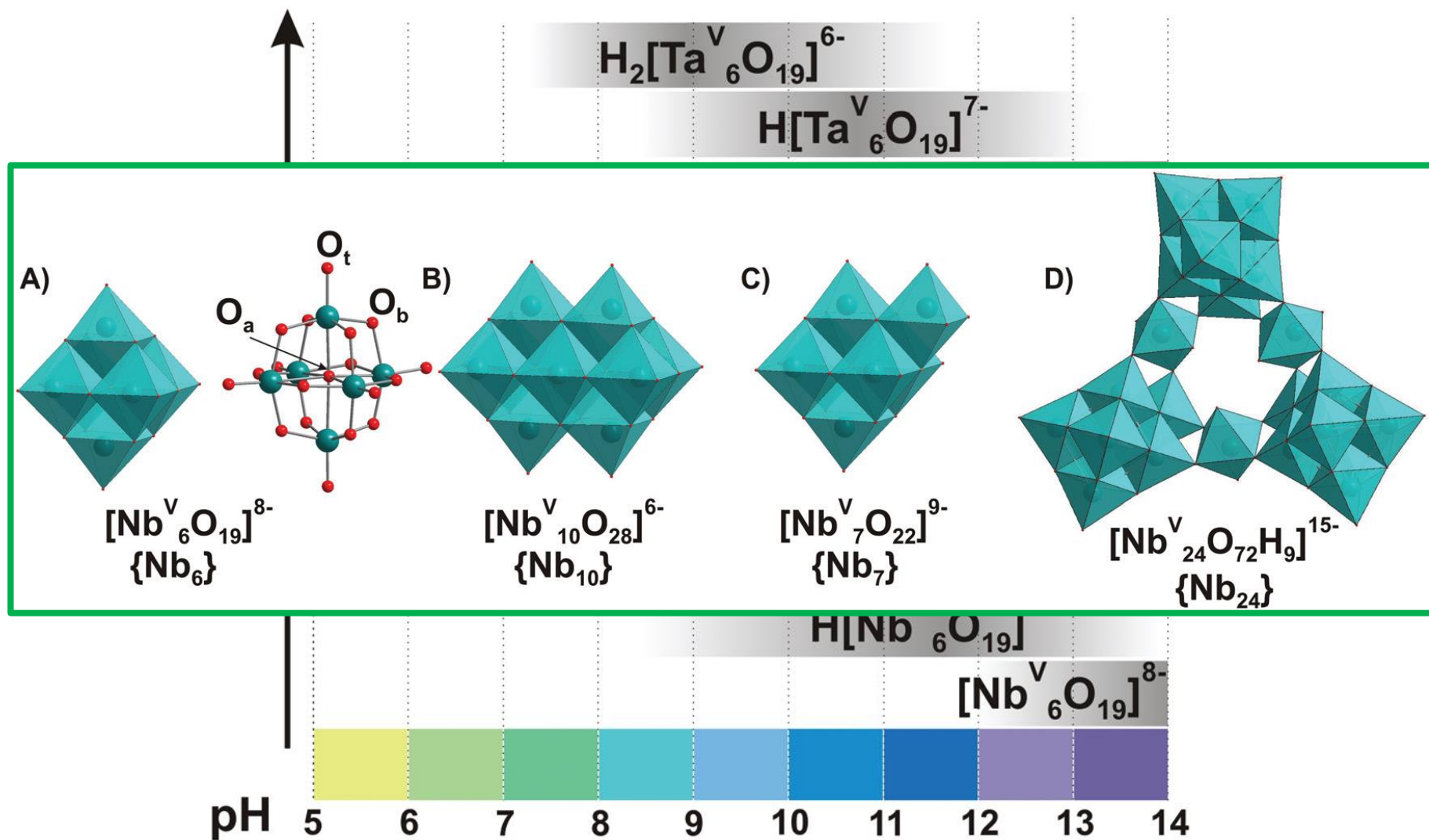
4. Пероксиды



Оксопроизводные Nb(V), Ta(V)

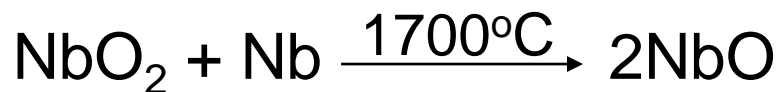


Оксопроизводные Nb(V), Ta(V)

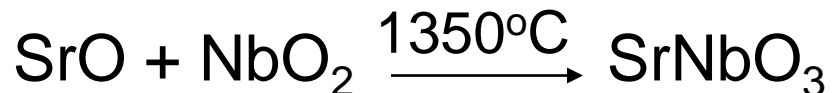
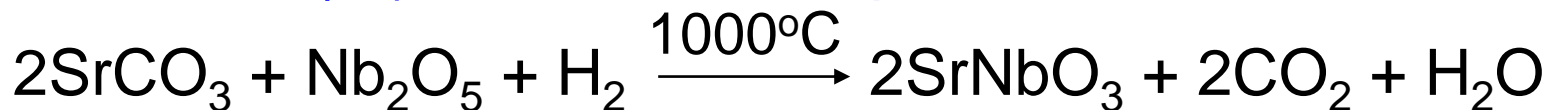


Соединения Nb(IV), Ta(IV)

1. Оксиды



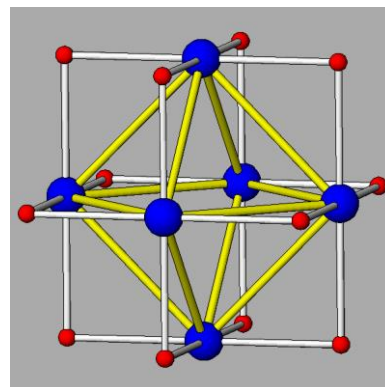
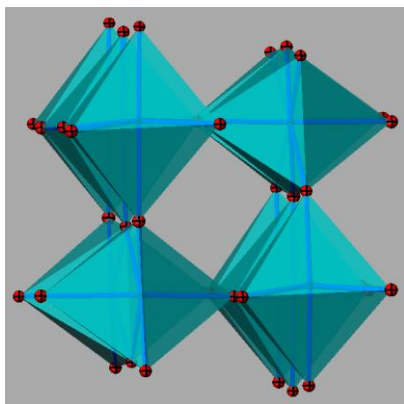
2. Ниобаты (IV) и ниобиевые бронзы



темно-синий

красный

NbO_2



NbO

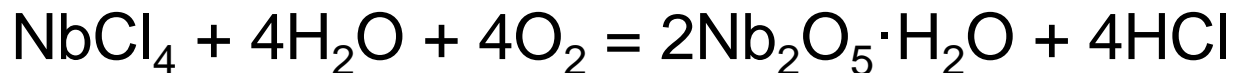
Соединения Nb(IV), Ta(IV)

3. Восстановление Nb(V) в кислой среде



4. Галогениды

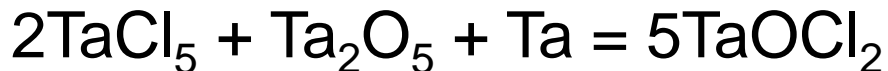
Известны все MX_4 (кроме TaF_4): черные, гигроскопичные,



Диспропорционируют (кроме NbF_4)



Известны оксогалогениды



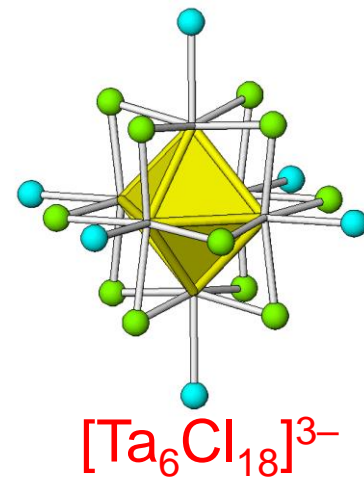
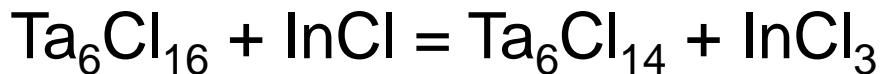
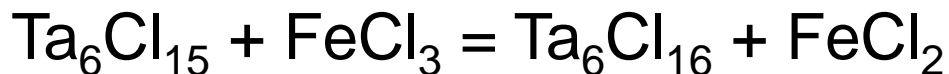
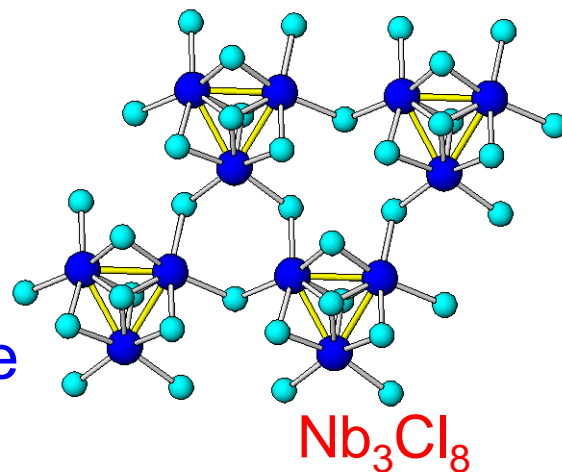
Низшие галогениды Nb, Ta

1. Треугольные кластеры M_3X_8



2. Октаэдрические кластеры $[M_6X_{12}]^{n+}$

M_6X_{14} , M_6X_{15} , M_6X_{16} – растворимы в воде



Тенденции в 5 группе

1. Свойства V отличаются от свойств Nb, Ta, которые похожи
2. Вниз по группе увеличивается устойчивость с.о. 5, устойчивость низших с.о. Уменьшается и для Nb, Ta стабилизируется связями M–M
3. С уменьшением с.о. усиливаются основные свойства, в низших с.о. Nb, Ta в водных растворах устойчивы только кластеры M_6X_{12}
4. Только V(V) проявляет окислительные свойства, с уменьшением с.о. возрастает восстановительная активность
5. Наиболее устойчивы комплексы с донорными атомами O, F, вниз по группе увеличиваются характерные к.ч. – от 4 до 8